

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung



Aktenzeichen: 100 39 747.6

Anmeldetag: 16. August 2000

Anmelder/Inhaber: Bayer AG, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Kationische Polymerdispersionen zur
Papierleimung

IPC: C 08 F, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Mai 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brand

Kationische Polymerdispersionen zur Papierleimung

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische feinteilige wässrige Polymerdispersionen, welche zur Masse- und Oberflächenleimung von Papier, Pappe und Karton eingesetzt werden.

~~Zur Masse- und Oberflächenleimung von Papier, Pappe und Karton werden vor-~~
zugsweise Polymerdispersionen eingesetzt, welche kationische Ladungen aufweisen,
da kationische Ladungen aufgrund ihrer Affinität zu Cellulosefasern besonders gut
auf diese aufziehen.

Prinzipiell sind zwei Arten von wässrigen Dispersionen mit kationischen Gruppen bekannt, die zur Leimung von Papier eingesetzt werden können. Zum einen handelt es sich dabei um Polymerdispersionen, welche nur kationische Gruppen aufweisen und zum anderen um amphotere Polymerdispersionen, welche neben den kationischen auch anionische Gruppen aufweisen.

Aus DE 24 54 397 A sind kationische wässrige Copolymerisat-Dispersionen, hergestellt durch Emulsions-Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Gegenwart kationischer polymerer Dispergiemittel bekannt. Die Herstellung des kationischen Dispergiemittels erfolgt durch Lösungspolymerisation von u.a. Monomeren, die quarternäre oder tertiäre Stickstoffgruppen aufweisen, wobei vorzugsweise in mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln gearbeitet wird, insbesondere werden niedermolekulare Alkohole oder Aceton eingesetzt. Bei Verwendung von kationischen Monomeren mit tertiärem Stickstoffatom wird zusätzlich zu den erwähnten Lösungsmitteln Ameisensäure zugesetzt, um die kationische Ladung einzuführen. Nachteilig an diesen Dispersionen ist ihr hoher Gehalt an leichtflüchtigen organischen Lösungsmitteln. Durch ihre Anwesenheit ergeben sich beim Trocknen des Papiers, welches bei Temperaturen von ca. 60 - 80°C durchgeführt wird, arbeitshygienische Probleme. Daher müssen leichtflüchtige

organische Lösungsmittel durch einen Destillationsschritt aus dem Endprodukt entfernt werden, wodurch das Herstellverfahren dieser Produkte aufwendig wird.

5 In EP 051 144 A wird festgestellt, dass die aus der DE 24 54 397 A bekannten, kationischen wässrigen Copolymerisat-Dispersionen in ihrer Wirksamkeit als Leimungsmittel noch verbesserungsbedürftig sind. Eine Verbesserung wurde durch das Einpolymerisieren einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder von Malein-
10 säureanhydrid erreicht, wodurch man zu amphoteren wässrigen Polymerdispersionen gelangt. Es wird beschrieben, dass Filme aus getrockneten, amphoteren Dispersionen deutlich wasserfester als Filme aus ähnlich aufgebauten kationischen Dispersionen, wie beispielsweise in DE 24 54 397 A beschrieben, sind. Das Vorhandensein einer einpolymerisierten Carbonsäure führt jedoch zu einer erhöhten Schaumneigung der fertiggestellten Polymerdispersionen bei der Oberflächenleimung von Papier.

15 Es bestand daher ein Bedarf an verbesserten Polymerdispersionen, welche einen niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen organischen Lösungsmitteln aufweisen, geringe Schaumneigung erkennen lassen und gute Leimungseigenschaften aufweisen.

20 Überraschenderweise wurden nun kationische feinteilige wässrige Polymerdispersionen gefunden, welche gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen amphoteren Polymerdispersionen erhöhte Wirksamkeit aufweisen und keine oder nur kleine Mengen an leichtflüchtigen organischen Lösungsmitteln enthalten.

25 Die Erfindung betrifft kationische feinteilige wässrige Polymerdispersionen, erhältlich durch Polymerisation eines Monomergemisches bestehend aus

- a) 20 - 60 Gew.-% eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- b) 40 - 80 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₈-(Meth)Acrylsäureesters und

- c) 0 - 20 Gew.-% mindestens eines von a) und b) verschiedenen, nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomers

5 in Gegenwart einer wässrigen Polymerdispersion erhältlich durch eine in einer gesättigten C₁-C₆-Carbonsäure durchgeführten Lösungspolymerisation einer Monomerenmischung bestehend aus

- d) ~~15 - 35 Gew.-%~~ mindestens eines (Meth)acrylsäureesters und/oder (Meth)-acrylamids, welches eine tertiäre Aminogruppe enthält

10

- e) 65 - 85 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols und

- f) 0 - 20 Gew.-% mindestens eines von d) und e) verschiedenen, nichtionischen oder kationischen ethylenisch ungesättigten Monomers.

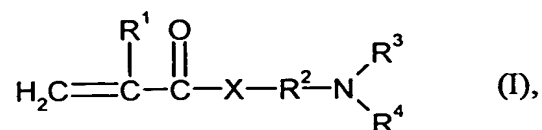
15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerdispersion erfolgt durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemisches a) - c) in Gegenwart einer wässrigen Polymerdispersion, welche als Emulgator fungiert. Der Emulgator wird seinerseits durch Lösungspolymerisation der Monomerenmischung d) - f) in einer

20 gesättigten C₁-C₆-Carbonsäure durchgeführt und gegebenenfalls nach Zwischenisolierung und/oder Aufarbeitung mit Wasser versetzt.

Zur Herstellung des Emulgators werden als Monomere der Gruppe d) vorzugsweise (Meth)acrylsäureester bzw. (Meth)acrylamide der Formel (I) eingesetzt,

25



worin

R¹ für H oder Methyl steht,

R² für einen linearen C₁-C₄-Alkylrest steht,

5 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₄-Alkyl stehen und

X für O oder NH steht.

10 Insbesondere werden als Monomere der Gruppe d) Verbindungen eingesetzt, welche der Formel (I) entsprechen, worin R³ und R⁴ gleich sind und für Methyl oder Ethyl stehen. Besonders bevorzugt werden als Monomere der Gruppe d) Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, worin X für NH steht und R³ und R⁴ gleich sind und für Methyl oder Ethyl stehen. Ganz besonders bevorzugt werden solche Monomere der Gruppe d) eingesetzt, welche der Formel (I) entsprechen, worin R¹ für H oder Methyl
15 steht, R² für n-Propyl steht, R³ und R⁴ gleich sind und für Methyl stehen und X für NH steht.

Zur Herstellung des Emulgators wird als Monomer der Gruppe e) mindestens ein Styrol eingesetzt, welches gegebenenfalls substituiert sein kann. Aus der Reihe der
20 substituierten Styrole werden vorzugsweise α -Methylstyrol oder Vinyltoluol eingesetzt. Besonders bevorzugt wird unsubstituiertes Styrol eingesetzt.

Zur Herstellung des Emulgators werden als Monomere der Gruppe f) von d) und e) verschiedene, nichtionische oder kationische ethylenisch ungesättigte Monomere
25 eingesetzt. Vorzugsweise werden Nitrile wie beispielsweise Acrylnitril oder Methacrylnitril, Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid oder N-Methyolacrylamid, Vinylverbindungen wie beispielsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylsäure oder Methacrylsäureester aus Alkoholen mit 1 - 18 C-
Atomen wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat,
30 Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und tert.-Butylacrylat,

- n-, iso- und tert.-Butylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und Stearylmethacrylat oder Ester aus Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, die durch Umsetzung mit mindestens einer Ethylenoxidentheit hergestellt wurden, wie beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat oder
- 5 Diethylenglykolmonomethacrylat, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als kationische Monomere der Gruppe f) Vinylpyridin oder die von der Formel (I) abgeleiteten quaternisierten Ammoniumsalze, die beispielsweise durch Umsetzung
- ~~von Verbindungen gemäß Formel (I) mit gebräuchlichen Quaternisierungsreagenzien~~
- 10 wie beispielsweise Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat oder Epichlorhydrin erhalten werden können, eingesetzt wie beispielsweise 2-(Acryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid, 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid, 3-(Acrylamido)propyltrimethylammoniumchlorid oder 3-(Methylacrylamido)propyltrimethylammoniumchlorid.
- 15 Die Gewichtsteile der unter d) - f) genannten Monomere beziehen sich auf die Gesamtmenge der zur Herstellung des Emulgators eingesetzten Monomere, wobei die Summe der Gewichtsanteile 100 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise werden 20 bis 30 Gew.-% d), 70 bis 80 Gew.-% e) und 0 bis 10 Gew.-% f) eingesetzt.
- 20 Die zur Herstellung des Emulgators durchgeführte Lösungspolymerisation wird als radikalische Polymerisation in einer gesättigten C₁-C₆-Carbonsäure als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei können sowohl gesättigte C₁-C₆-Monocarbonsäuren, als auch gesättigte C₁-C₆-Dicarbonsäuren eingesetzt werden, vorzugsweise werden gesättigte C₁-C₆-Monocarbonsäuren eingesetzt. Die
- 25 eingesetzten gesättigten C₁-C₆-Carbonsäuren tragen gegebenenfalls weitere Substituenten wie beispielsweise Hydroxylgruppen. Die Lösungspolymerisation wird vorzugsweise in Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Hydroxypropionsäure oder Hydroxybuttersäure durchgeführt werden. Es sind auch Mischungen
- 30 verschiedener gesättigter C₁-C₆-Carbonsäuren einsetzbar. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Hydroxy-

propionsäure durchgeführt, besonders bevorzugt in Essigsäure. Die eingesetzte gesättigte C₁-C₆-Carbonsäure enthält dabei vorzugsweise maximal 20 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt maximal 10 Gew.-% Wasser, ganz besonders bevorzugt maximal 1 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge an Lösungsmittel. Ganz besonders bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in mindestens 99 %iger Essigsäure ohne Beimischung anderer Carbonsäuren durchgeführt. Die Menge an Lösungsmittel wird so gewählt, dass die Konzentration der resultierenden Emulgatorlösung 20 bis 70 Gew.-% beträgt, berechnet aus der Menge an eingesetzten Monomeren.

10

Die Lösungspolymerisation wird bevorzugt in Gegenwart eines Polymerisationsreglers durchgeführt. Als Polymerisationsregler kommen vor allem Schwefelverbindungen wie beispielsweise Thioglykolsäure oder Mercaptane wie beispielsweise Ethylmercaptan, n-Butylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan oder tert.-Dodecylmercaptan in Frage. Vorzugsweise werden Mercaptane eingesetzt, besonders bevorzugt C₈-C₁₄-Alkylmercaptane.

15

Die Lösungspolymerisation wird durch einen Radikalstarter initiiert. Als Radikalstarter für die Lösungspolymerisation werden vorzugsweise Peroxo- oder Azoverbindungen wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Di-tert-Butylperoxid, Dibenzoylperoxid, Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid eingesetzt. Bevorzugt werden Azoverbindungen eingesetzt, besonders bevorzugt Nitrile wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril).

20

25

Die Menge an Radikalstarter und Polymerisationsregler bei Durchführung der Lösungspolymerisation wird so gewählt, dass man einen Emulgator mit einem massenmittleren Molgewicht von 5.000 bis 100.000 g/mol erhält. Die Bestimmung der Molgewichtsverteilung und des massenmittleren Molgewichts kann durch dem

30

Fachmann bekannte Methoden wie beispielsweise Gelpermeationschromatographie, Lichtstreuung oder Ultrazentrifugation durchgeführt werden.

Die Polymerisationstemperatur für die Lösungspolymerisation beträgt vorzugsweise
5 30-105 °C, besonders bevorzugt 70-100°C. Die Temperatur kann auch höher sein, wenn in einem Druckreaktor unter Überdruck gearbeitet wird. Vorzugsweise wird die Lösungspolymerisation in einer Inertgasatmosphäre wie beispielsweise in einer Stickstoffatmosphäre, durchgeführt. Eine gute Durchmischung des Reaktionsansatzes ist von Vorteil, dazu können geeignete Rührer eingesetzt werden. Die
10 Polymerisationsdauer beträgt üblicherweise 1-10 h.

Bei der Durchführung der Lösungspolymerisation zur Herstellung des Emulgators wird in einer bevorzugten Ausführungsform die gesättigte C₁-C₆-Carbonsäure teilweise oder ganz im Reaktionsgefäß vorgelegt. Monomere, Radikalstarter und
15 gegebenenfalls Polymerisationsregler werden vorzugsweise ganz oder teilweise in der C₁-C₆-Carbonsäure vorgelegt oder in einer anderen bevorzugten Ausführung, kontinuierlich bzw. gestaffelt zum Reaktionsansatz zudosiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Lösungspolymerisation werden
20 die Monomere und gegebenenfalls der Polymerisationsregler in der C₁-C₆-Carbonsäure vorgelegt und der Radikalstarter wird über einen bestimmten Zeitraum der Reaktionsmischung zudosiert. Dabei kann die Zugabe des Radikalstarters über den Dosierzeitraum entweder gleichmäßig oder ungleichmäßig erfolgen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Lösungspolymerisation wird die Essigsäure und gegebenenfalls der Polymerisationsregler vorgelegt, während die Monomere und der Radikalstarter dem Reaktionsgemisch kontinuierlich zugeführt werden. Dabei können alle Zudosierungen entweder gleichmäßig oder ungleichmäßig über den Dosierzeitraum erfolgen. Bei Einsatz eines Polymerisationsreglers wird
30 dieser entweder komplett vorgelegt oder kontinuierlich dem Reaktionsgemisch während der Polymerisation zugeführt.

In allen oben genannten Ausführungsformen wird der Radikalstarter dem Reaktionsansatz entweder in fester, flüssiger oder gelöster Form zugeführt. Handelt es sich bei dem Radikalstarter um einen Feststoff, so ist die Verwendung einer Lösung dieses Radikalstarters bevorzugt. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise niedermolekulare Alkohole wie beispielsweise Isopropanol, niedermolekulare Ketone wie beispielsweise Aceton oder die als Lösungsmittel verwendete gesättigte C₁-C₆-Carbonsäure eingesetzt. ~~Benutzt man zur Lösung eines als Feststoff vorliegenden~~ Radikalstarters ein von der eingesetzten C₁-C₆-Carbonsäure verschiedenes Lösungsmittel, so genügen in der Regel solche Mengen, dass nur ein sehr geringer Gehalt von < 1 % an leichtflüchtigem Lösungsmittel im Endprodukt enthalten ist. Besonders bevorzugt wird zur Lösung eines Radikalstarters, der als Feststoff vorliegt, eine gesättigte C₁-C₆-Carbonsäure, besonders bevorzugt Essigsäure eingesetzt, da so das Endprodukt völlig frei von leichtflüchtigen organischen Lösungsmittel ist.

Nach Abschluss der Lösungspolymerisation wird der erhaltene Emulgator entweder zwischenisoliert oder direkt mit Wasser versetzt. Vorzugsweise wird der erhaltene Emulgator direkt mit Wasser versetzt und durch Rühren eine homogene Flüssigphase hergestellt, in der der Emulgator teilweise gelöst und teilweise dispergiert vorliegt. Die Konzentration des Emulgators in der Flüssigphase nach Wasserzusatz beträgt vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%. Diese Flüssigphase kann direkt als Vorlage zur Durchführung der Emulsionspolymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersion eingesetzt werden.

Das zweistufige Verfahren kann somit sehr einfach in einem Eintopfverfahren durchgeführt werden, ohne dass der Emulgator isoliert oder aufgearbeitet werden muss.

Die erfindungsgemäße kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion wird durch Emulsionspolymerisation eines Monomergemisches bestehend aus a) - c) hergestellt, wobei die in der ersten Stufe hergestellte wässrige Polymerdispersion als Emulgator dient.

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersion werden als Monomere der Gruppe a) Styrol und/oder substituierte Styrole wie beispielsweise α -Methylstyrol oder Vinyltoluol eingesetzt. ~~Besonders~~ bevorzugt wird unsubstituiertes Styrol eingesetzt.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersion werden als Monomere der Gruppe b) mindestens ein C_1 - C_{18} -(Meth)Acrylsäureester eingesetzt. Vorzugsweise werden Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und tert.-Butylacrylat, n-, iso- und tert.-Butylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und Stearylmethacrylat eingesetzt. Besonders bevorzugt werden n-Butylacrylat oder binäre Gemische, welche zwischen 10 und 90 Gew.-% n-Butylacrylat enthalten, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat eingesetzt.

20

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersion werden als Monomere der Gruppe c) mindestens ein von a) und b) verschiedenes, nichtionisches, ethylenisch ungesättigtes Monomer eingesetzt. Vorzugsweise werden Nitrile wie beispielsweise Acrylnitril oder Methacrylnitril, Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid oder n-Methylolacrylamid, Vinylverbindungen wie beispielsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat, Diene wie beispielsweise Butadien oder Isopren sowie Ester aus Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und mindestens einer Ethylenoxeinheit wie beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat oder Diethylenglykolmonomethacrylat eingesetzt.

30

Die Gewichtsanteile der unter a) - c) genannten Monomere beziehen sich auf die Gesamtmenge der zur Herstellung der zweiten Stufe eingesetzten Monomere, wobei die Summe der Gewichtsanteile 100 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise werden 30 bis 50 Gew.-% a) und 50 bis 70 Gew.-% b) und 9 bis 10 Gew.-% c) eingesetzt.

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersion werden die Monomeren a) - c) bei der Durchführung der Emulsionspolymerisation ~~vorzugsweise kontinuierlich zum Reaktionsansatz~~ zudosiert, entweder als Mischung oder getrennt voneinander. Dabei kann die Zugabe über den Dosierzeitraum gleichmäßig oder ungleichmäßig, d.h. mit wechselnder Dosiergeschwindigkeit erfolgen.

10

Zur Initiierung der Emulsionspolymerisation wird ein Radikalstarter verwendet. Als Radikalstarter werden vorzugsweise Peroxo- oder Azoverbindungen wie beispielsweise Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Dibenzoylperoxid, Azobisisobutyronitril oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) eingesetzt. Bevorzugt werden als Radikalstarter wasserlösliche Radikalstarter eingesetzt, besonders bevorzugt Wasserstoffperoxid. Vorzugsweise werden die bevorzugten wasserlöslichen Radikalstarter mit Reduktionsmitteln kombiniert wie beispielsweise Natriumsulfit, Natriumpyrosulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz oder Ascorbinsäure. Weiterhin werden die bevorzugten wasserlöslichen Radikalstarter vorzugsweise mit Schwermetallsalzen wie beispielsweise Cer-, Mangan- oder Eisen(II)Salzen zu einem Redoxsystem kombiniert. Besonders bevorzugt wird Wasserstoffperoxid in Kombination mit einem Reduktionsmittel und/oder einem Schwermetallsalz eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden ternäre Startersysteme, bestehend aus wasserlöslichem Radikalstarter, Reduktionsmittel und Schwermetallsalz eingesetzt, bevorzugt ist das ternäre Startersystem Wasserstoffperoxid, Eisen(II)sulfat und Ascorbinsäure.

15

20

25

30

Vorzugsweise wird ein Teil der Radikalstartermenge vor Beginn der Monomerenzugabe vorgelegt und der Rest während der Polymerisation kontinuierlich zugeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Gesamtmenge des Radikalstarters kontinuierlich zugeführt, wobei man die Dosierung des Radikalstarters und die Zudosierung der Monomeren vorzugsweise gleichzeitig beginnt.

Wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Emulsionspolymerisation ein wasserlöslicher Radikalstarter mit einem ~~Reduktionsmittel kombiniert~~, so ~~verfährt~~ man vorzugsweise so, dass das Reduktionsmittel vor Beginn der Emulsionspolymerisation vorgelegt wird.

Wird zur Initiierung der Emulsionspolymerisation ein wasserlöslicher Radikalstarter in Kombination mit einem Schwermetallsalz verwendet, so wird vorzugsweise nach Abschluss der Polymerisation ein Komplexbildner zur Komplexierung des eingesetzten Schwermetallsalzes zugesetzt. Bevorzugte Komplexbildner sind beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Polyasparaginsäure, Iminodibernsteinsäure bzw. die entsprechenden Salze der vorgenannten Säuren eingesetzt. Die Menge an eingesetztem Komplexbildner hängt von der eingesetzten Menge an Schwermetallsalz ab, sie beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Mol pro Mol Schwermetallion.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersion nach Abschluss der Emulsionspolymerisation zur Reduzierung des Restmonomergehalts ein öllöslicher, in Wasser schwerlöslicher Radikalstarter zur Nachaktivierung zugesetzt. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die bei Raumtemperatur vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit $< 1\%$ aufweisen. Bevorzugt werden organische Peroxide wie beispielsweise Dibenzoylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder Bis-cyclohexylperoxodicarbonat eingesetzt. Durch Nachaktivierung mit einem öllöslichen, in Wasser schwerlöslichen Radikalstarter können die Gehalte aller Restmonomere auch unter 100 ppm abgesenkt werden.

Der pH-Wert des Emulsionspolymerisationsansatzes liegt vorzugsweise zwischen 2 und 5. Der pH-Wert kann vor Durchführung der Emulsionspolymerisation durch Zusatz von Säuren, Basen oder Puffern eingestellt werden. Vorzugsweise wird die Emulsionspolymerisation ohne weitere Zusätze von Säuren, Basen oder Puffern durchgeführt. Vor oder während der Emulsionspolymerisation können zur Erhöhung der Dispergierwirkung übliche niedermolekulare nichtionische, anionische oder kationische Emulgatoren zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind Natriumalkylsulfonate, Natriumalkylsulfate, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sulfobernsteinsäureester, Fettalkoholethoxylate, Alkylarylethoxylate, primäre, sekundäre und tertiäre Fettaminsalze, quartäre Alkylammoniumsalze, Alkylbenzylammoniumsalze, quartäre Amidoaminverbindungen, Alkylpyridiniumsalze, Alkylimidazoliniumsalze oder Alkylloxazoliniumsalze. Vorzugsweise wird die Emulsionspolymerisation ohne Zusatz von niedermolekularen Emulgatoren durchgeführt.

Die Polymerisationstemperatur für die Emulsionspolymerisation beträgt vorzugsweise 30-100 °C, besonders bevorzugt 70-100°C. Die Temperatur kann auch höher sein, wenn in einem Druckreaktor unter Überdruck gearbeitet wird. Vorzugsweise wird die Emulsionspolymerisation in einer Inertgasatmosphäre, wie beispielsweise in einer Stickstoffatmosphäre, durchgeführt. Eine gute Durchmischung des Reaktionsansatzes ist von Vorteil, dazu können geeignete Rührer eingesetzt werden. Die Polymerisationsdauer beträgt üblicherweise 0,5-10 h.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersion beträgt vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%. Die Viskosität einer 20 %igen Dispersion beträgt in der Regel 3 bis 30 mPas, gemessen bei einer Temperatur von 23°C. Die mittlere Teilchengröße einer 20 %igen Dispersion ist vorzugsweise < 100 nm, besonders bevorzugt beträgt sie 5 bis 50 nm. Die mittlere Teilchengröße kann durch dem Fachmann bekannte

Methoden wie beispielsweise Laserkorrelationsspektroskopie, Ultrazentrifugation oder Trübungsmessung ermittelt werden.

5 Zur Erhöhung der Stabilität der erfindungsgemäßen kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersionen gegen Pilz- und/oder Bakterienbefall wird vorzugsweise ein Biozid zugesetzt. Vorzugsweise werden Biozide auf Basis von Isothiazolinonen, Benzisothiazolinonen oder Biozide auf Basis von Benzylalkohol-Formaldehyd-Kondensaten, die nach Zugabe zur wässrigen Dispersion Formaldehyd freisetzen, eingesetzt.

10 Bei den erfindungsgemäßen Dispersionen handelt es sich um kationische Leimungsmittel, welche ganz oder weitgehend frei von organischen Lösungsmitteln sind und eine hohe Wirksamkeit sowie eine geringe Schaumneigung aufweisen. Sie sind für die Masse- und Oberflächenleimung von Papier, Pappe und Karton einsetzbar.

15 Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Dispersionen zur Leimung von alaunhaltigen oder alaunfreien, sauer oder neutral hergestellten, mit Kaolin natürlicher oder gefällter Kreide, Talkum, Titandioxid oder anderen Füllstoffen gefüllten Papieren geeignet. Als geeignete Faserstoffe kommen gebleichte oder ungebleichte, holzfreie oder holzhaltige, altpapierhaltige oder deinkte Stoffe in Frage.

20 Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Dispersionen zur Masse- und Oberflächenleimung von Papieren, Pappen und Kartons aus holzhaltigen und altpapierhaltigen Stoffen wie beispielsweise Wellpappen und Kartons zu Verpackungszwecken, Zeitungsdruckpapieren, oder holzhaltigen Druckpapieren. Oft werden beispielsweise Verpackungspapiere aus Altpapier mit basischen oder

25 kationischen Farbstoffen gefärbt, mit denen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen in hervorragender Weise vertragen, während dies bei amphoteren oder anionischen Dispersionen nicht der Fall ist.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Dispersionen als Masseleimungsmittel eingesetzt, da sie aufgrund ihrer kationischen Ladungen eine Affinität zu den Cellulosefasern besitzen und bei Zusatz zum Papierstoff auf

diese aufziehen. Dabei werden die erfindungsgemäßen Dispersionen vorzugsweise in der Nasspartie der Papiermaschine, d.h. vor der Blattbildung mit dem Papierstoff, zugesetzt, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Masseleimungsmitteln. Die Menge an Leimungsmittel (berechnet als polymerer Feststoff) beträgt bei der Masseleimung vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Papierstoff. Der Vorteil gegenüber den weit verbreiteten Masseleimungsmitteln Alkylketendimer (AKD) oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) ist die Ausbildung des vollen Leimungseffektes unmittelbar nach der Trockenpartie der Papiermaschine, während bei AKD und ASA üblicherweise eine Nachreifezeit zur Ausbildung des vollen Leimungseffektes erforderlich ist. Weiterhin kann der gewünschte Leimungsgrad über die Wahl der Zugabemenge genau eingestellt werden, was beispielsweise bei der Verwendung von AKD sehr schwierig ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Dispersionen als Oberflächenleimungsmittel eingesetzt. Dabei können die Rohpapiere in der Masse entweder ungeleimt oder mit üblichen Masseleimungsmitteln wie beispielsweise Harzleim, AKD oder ASA vorgeleimt sein. Die Applikation erfolgt mit Hilfe von üblichen Auftragsaggregaten wie beispielsweise Leimpresse, Filmpresse, Speedsizer oder Gate-Roll. Werden die erfindungsgemäßen Dispersionen als Oberflächenleimungsmittel eingesetzt, so werden vorzugsweise 0,1 - 10 Gew.-% zur Leimflotte zugesetzt. Die genaue Menge richtet sich nach der Vorleimung des Rohpapiers und nach dem gewünschten Leimungseffekt. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Dispersionen als Oberflächenleimungsmitteln gemeinsam mit 0 bis 20 Gew.-% Stärke in der Leimflotte eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind mit gebräuchlichen Leimpressestärken, wie beispielsweise enzymatisch oder oxidativ abgebauten oder derivatisierten Stärken, insbesondere kationischen Stärken, sehr gut verträglich. Werden die erfindungsgemäßen Dispersionen als Oberflächenleimungsmittel eingesetzt, so eignen sie sich hervorragend für den gemeinsamen Einsatz mit Farbstoffen, vorzugsweise basischen oder kationischen Farbstoffen. Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen hervorragend zum gemeinsamen Einsatz mit anorganischen Weißpigmenten. Diese

können der Leimflotte zur Verbesserung der Bedruckbarkeit zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind natürliche oder gefällte Kreide, Kaolin, Bariumsulfat, Titandioxid oder Annaline.

- 5 Besonders vorteilhaft ist die hohe Stabilität der erfindungsgemäßen Dispersionen gegen Elektrolyte wie beispielsweise Natriumchlorid, Kalziumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder Aluminiumsulfat. Die Kationen und Anionen aus diesen Elektro-
-
- 10 lyten sind oft in Leimflotten enthalten, entweder durch Migration aus der Papierbahn, durch gezielten Zusatz oder durch Eintrag mit dem in der Papierfabrik verwendeten Frischwasser.

- Die erfindungsgemäßen Dispersionen verleihen den geleimten Papieren sehr gute Eigenschaften hinsichtlich aller modernen Druckverfahren, insbesondere bei Anwendung in der Oberfläche. So sind beim Inkjet-Druck hohe Farbdichte und Brillanz,
- 15 geringes Durchschlagen, hohe Kantenschärfe und wenig Ausbluten bei gleichzeitiger Wisch- und Wasserfestigkeit gefordert. Durch Oberflächenanwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen werden diese Anforderungen in sehr guter Weise erfüllt. Bei der Verwendung von Tonern, also beispielsweise bei üblichen Kopiergeräten und Laserdruckern, ist eine hohe Tonerhaftung bezüglich des bedruckten Papieres
- 20 gefordert. Auch diese Eigenschaft wird durch Oberflächenanwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen auch beispielsweise in der Masse mit AKD vorgeleimten Papieren in hervorragender Weise erfüllt. Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen bei Oberflächenanwendung zur Verminderung von Stauben und Rupfen, was für alle üblichen Druckverfahren von Vorteil ist.

Beispiele

Herstellungsbeispiele

5 Beispiel 1

Herstellung des Emulgators

10 In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 630,75 g Styrol; 239,25 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid; 4,5 g tert-Dodecylmercaptan (95%ig) und 705 g Eisessig bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 95°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde dann unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 12,0 g Azobisisobutyronitril in 80,0 g Aceton über eine Dauer von 120 min gleich-
15 mäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 120 min bei 95°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Ein Teil des Ansatzes wurde abgelaassen, 279,2 g verblieben zur Herstellung der 2. Stufe in der Apparatur. Man erhielt eine klare Polymerlösung mit einer Viskosität von 37200 mPas.

20 Herstellung der kationischen Polymerdispersion

Die in der Apparatur verbliebenen 279,2 g des Emulgators wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1260 g vollentsalztem Wasser versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre und fortwährendem Rühren auf 85°C erhitzt. Man erhielt
25 eine homogene, leicht trübe Flüssigphase. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Vorlagegemisch 15 min nachgerührt und anschließend mit 20,0 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 129,5 g Styrol und 92,5 g n-Butylacrylat sowie 64,8 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-
30 Lösung über 90 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 15

min bei 85°C nachgerührt und dann mit 2,0 g tert-Butylhydroperoxid (80 %ig) zur Nachaktivierung versetzt. Nach einer nochmaligen Nachrührzeit von 60 min bei 85°C wurde der Ansatz abgekühlt und bei Raumtemperatur mit 0,9 g Preventol® D2 und 10,0 g einer 10 %igen wässrigen Trilon® B-Lösung versetzt.

5

Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,7 %. Eine 2,5 %ige Dispersion, die durch Verdünnung mit vollentsalztem Wasser hergestellt wurde, zeigte eine Extinktion von 1,02 bei 660 nm.

10

Beispiel 2

Herstellung des Emulgators

15

20

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 319,3 g Styrol; 115,7 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid; 5,2 g tert-Dodecylmercaptan (95 %ig) und 350 g Eisessig bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 95°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurden dann unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 4,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 40,0 g Aceton über eine Dauer von 120 min gleichmäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 120 min bei 95°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Ein Teil des Ansatzes wurde abgelassen, 280,5 g verblieben zur Herstellung der 2. Stufe in der Apparatur. Man erhielt eine klare Polymerlösung mit einer Viskosität von 12300 mPas.

25

Herstellung der kationischen Polymerdispersion

30

Die in der Apparatur verbliebenen 280,5 g des Emulgators wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1228 g vollentsalztem Wasser versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre und fortwährendem Rühren auf 85°C erhitzt. Man erhielt eine homogene, leicht trübe Flüssigphase. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Vorlagegemisch 15 min nachgerührt und dann mit 4,0 g einer

1%igen Eisen(II)sulfatlösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 88,8 g Styrol; 74,0 g n-Butylacrylat und 61,05 g tert-Butylacrylat sowie 65,3 g einer 3 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 90 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 15 min bei 85°C nachgerührt und dann mit 2,0 g tert-Butylhydroperoxid (80 %ig) zur Nachaktivierung versetzt. Nach einer nochmaligen Nachrührzeit von 60 min bei 85°C wurde der Ansatz abgekühlt und bei Raumtemperatur mit 0,9 g Preventol® D2 versetzt.

Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 20,2 % und einer Extinktion von 0,42 (gemessen an einer auf 2,5 % verdünnten wässrigen Probe bei 660 nm).

15 Beispiel 3

Herstellung des Emulgators

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 324,0 g Styrol; 111,0 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat; 0,6 g tert-Dodecylmercaptan (95 %ig) und 330 g Eisessig bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 85°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde dann unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 5,0 g Azobisisobutyronitril in 60,0 g Aceton über eine Dauer von 120 min zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde noch 120 min bei 85°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Ein Teil des Ansatzes wurde abgelassen, 272,3 g verblieben zur Herstellung der 2. Stufe in der Apparatur. Man erhielt eine klare Polymerlösung mit einer Viskosität von 26300 mPas.

Herstellung der kationischen Polymerdispersion

Die in der Apparatur verbliebenen 272,3 g des Emulgators wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1253 g vollentsalztem Wasser versetzt. Die Mischung wurde
5 unter Stickstoffatmosphäre und fortwährendem Rühren auf 85°C erhitzt. Man erhielt eine homogene, leicht trübe Flüssigphase. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Vorlagegemisch 15 min nachgerührt und dann mit 20,0 g einer 1 %igen Eisen(II)sulfatlösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig und mit konstanter
10 Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 112,9 g Styrol; 56,4 g n-Butylacrylat und 56,4 g tert-Butylacrylat sowie 65,8 g einer 3 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 90 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 15 min bei 85°C nachgerührt und dann mit 2,0 g tert-Butylhydroperoxid (80 %ig) zur Nachaktivierung versetzt. Nach einer nochmaligen Nachrührzeit von 60
15 min bei 85°C wurde der Ansatz abgekühlt und bei Raumtemperatur mit 0,9 g Preventol® D2 und 10,0 g einer 10 %igen wässrigen Trilon® B-Lösung versetzt.

Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,8 % und einer Extinktion von 1,05 (gemessen an einer auf 2,5% verdünnten wässrigen
20 Probe bei 660 nm).

Beispiel 4

Herstellung des Emulgators

25

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 324,0 g Styrol; 76,2 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat; 48,3 g 2-(Acryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid (als 80 %ige wässrige Lösung); 0,6 g tert-Dodecylmercaptan (95 %ig) und 330 g Eisessig bei Raumtemperatur vorgelegt und
30 unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 95°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde dann unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 3,0 g

Azobisisobutyronitril in 60,0 g Aceton über eine Dauer von 120 min gleichmäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 120 min bei 95°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Ein Teil des Ansatzes wurde abgelassen, 277,5 g verblieben zur Herstellung der 2. Stufe in der Apparatur. Man erhielt eine

5 klare Polymerlösung mit einer Viskosität von 17400 mPas.

Herstellung der kationischen Polymerdispersion

Die in der Apparatur verbliebenen 277,5 g des Emulgators wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1249 g vollentsalztem Wasser versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre und fortwährendem Rühren auf 85°C erhitzt. Man erhielt eine homogene, leicht trübe Flüssigphase. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Vorlagegemisch 15 min nachgerührt und dann mit 20,0 g einer 1 %igen Eisen(II)sulfatlösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig und mit

10 konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 112,9 g Styrol; 56,4 g n-Butylacrylat und 56,4 g tert-Butylacrylat sowie 65,8 g einer 3 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 90 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 15 min bei 85°C nachgerührt und dann mit 2,0 g tert-Butylhydroperoxid (80 %ig) zur Nachaktivierung versetzt. Nach einer nochmaligen Nachrührzeit von 60 min bei 85°C wurde der Ansatz abgekühlt und bei Raumtemperatur mit 0,9 g Preventol® D2 und 10,0 g einer 10%igen wässrigen Trilon® B-Lösung versetzt.

15

20

Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,8 % und einer Extinktion von 0,93 (gemessen an einer auf 2,5% verdünnten wässrigen Probe bei 660 nm).

25

Beispiel 5

Herstellung des Emulgators

5 In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde ein Mischung aus 638,6 g Styrol; 231,4 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid; 10,4 g tert-Dodecylmercaptan (95 %ig) und 550 g Eisessig bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 95°C erhitzt. Nach Erreichen der 95°C wurde dann unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 12,8 g Azobisisobutyronitril in 230 g Eisessig über eine Dauer von 120 min gleichmäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 120 min bei 95°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Ein Teil des Ansatzes wurde abgelassen, 275,8 g verblieben zur Herstellung der 2. Stufe in der Apparatur. Man erhielt eine klare Polymerlösung mit einer Viskosität von 73000 mPas.

15

Herstellung der kationischen Polymerdispersion

Die in der Apparatur verbliebenen 275,8 g des Emulgators wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1223 g vollentsalztem Wasser versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre und fortwährendem Rühren auf 85°C erhitzt. Man erhielt eine homogene, leicht trübe Flüssigphase. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Vorlagegemisch 15 min nachgerührt und dann mit 4,0 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 88,8 g Styrol; 20 67,5 g n-Butylacrylat und 67,5 g tert-Butylacrylat sowie 78,3 g einer 3 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 90 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 15 min bei 85°C nachgerührt und dann mit 3,0 g tert-Butylhydroperoxid (80 %ig) zur Nachaktivierung versetzt. Nach einer nochmaligen Nachrührzeit von 25 60 min bei 85°C wurde der Ansatz abgekühlt und bei Raumtemperatur mit 0,9 g Preventol® D2 versetzt.

30

Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,8 % und einer Extinktion von 0,64 (gemessen an einer auf 2,5 % verdünnten wässrigen Probe bei 660 nm).

5 Beispiel 6

Herstellung des Emulgators

10 In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 604,0 g Styrol; 266,0 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat; 1,2 g tert-Dodecylmercaptan (95 %ig) und 660 g Eisessig bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 85°C erhitzt. Nach Erreichen der 85°C wurde dann unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 10,1 g Azobisisobutyronitril in 120 g Aceton über eine Dauer von 120 min gleichmäßig zu der Reaktionslösung
15 zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 120 min bei 85°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Ein Teil des Ansatzes wurde abgelassen, 272,3 g verblieben zur Herstellung der 2. Stufe in der Apparatur. Man erhielt eine klare Polymerlösung mit einer Viskosität von 70000 mPas.

20 Herstellung der kationischen Polymerdispersion

Die in der Apparatur verbliebenen 272,3 g des Emulgators wurden bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 1253 g vollentsalztem Wasser versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre und fortwährendem Rühren auf 85°C
25 erhitzt. Man erhielt eine homogene, leicht trübe Flüssigphase. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Vorlagegemisch 15 min nachgerührt und dann mit 20,0 g einer 1 %igen Eisen(II)sulfatlösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 112,9 g Styrol; 94,0 g n-Butylacrylat und 18,8 g Methylmethacrylat sowie 65,8 g
30 einer 3 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 90 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die Temperatur von 85°C konstant gehalten wurde. Nach Beendigung

der Zuläufe wurde der Ansatz noch 15 min bei 85°C nachgerührt und dann mit 2,0 g tert-Butylhydroperoxid (80 %ig) zur Nachaktivierung versetzt. Nach einer nochmaligen Nachrührzeit von 60 min bei 85°C wurde der Ansatz abgekühlt und mit 0,9 g Preventol D® 2 sowie 10,0 g einer 10 %igen wässrigen Trilon® B-Lösung versetzt.

5

Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,8 % und einer Extinktion von 0,71 (gemessen an einer auf 2,5 % verdünnten wässrigen Probe bei 660 nm).

10

Beispiel 7

Herstellung des Emulgators

15

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 319,3 g Styrol; 115,7 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid; 5,2 g tert-Dodecylmercaptan (95 %ig) und 350 g Eisessig bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 95°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 6,4 g Azobisisobutyronitril in 40,0 g Aceton während 120 min gleichmäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 120 min bei 95°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Ein Teil des Ansatzes wurde abgelassen, 275,8 g verblieben zur Herstellung der 2. Stufe in der Apparatur. Man erhielt eine klare Polymerlösung mit einer Viskosität von 15900 mPas.

20

25 Herstellung der kationischen Polymerdispersion

30

Die in der Apparatur verbliebenen 275,8 g des Vorpolymerisats wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1232 g vollentsalztem Wasser versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre und fortwährendem Rühren auf 85°C erhitzt. Man erhielt eine homogene, leicht trübe Flüssigphase. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Vorlagegemisch 15 min nachgerührt und dann mit 4,0 g einer

1 %igen Eisen(II)sulfatlösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 103,0 g Styrol; 60,4 g n-Butylacrylat und 60,4 g tert-Butylacrylat sowie 78,3 g einer 3 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 90 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die
5 Temperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 15 min bei 85°C nachgerührt und dann mit 3,0 g tert-Butylhydroperoxid (80 %ig) zur Nachaktivierung versetzt. Nach einer nochmaligen Nachrührzeit von 60 min bei 85°C wurde der Ansatz abgekühlt und mit 0,9 g Preventol® D2 versetzt.

10 Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 20,0 % und einer Extinktion von 0,60 (gemessen an einer 1:10 verdünnten wässrigen Probe bei 660 nm).

Beispiel 8

15

Herstellung des Emulgators

20

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 119,0 g Styrol; 43,0 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid; 90 g Eisessig und 1,5 g Azobisisobutyronitril bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 85°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde noch 30 min nachgerührt und dann eine Lösung von 1,9 g Azobisisobutyronitril in 11 g Aceton über eine Dauer von 60 min gleichmäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 30 min bei 85°C nachgerührt und
25 anschließend mit 875 g vollentsalztem Wasser versetzt. Zur Auflösung des Polymerisats wurde noch 35 min bei 65-85°C gerührt und dann abgekühlt.

Herstellung der kationischen Polymerdispersion

30

Der auf 85°C erhitzte Emulgator aus Stufe 1 wurde zunächst 15 min gerührt und dann nacheinander mit 6 g einer 1 %igen Eisen(II)sulfatlösung und 30,0 g einer

6 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 99,0 g Styrol; 94,5 g n-Butylacrylat und 94,5 g tert-Butylacrylat sowie 120,0 g einer 6%igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 120 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei
5 die Temperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 60 min bei 85°C nachgerührt, anschließend abgekühlt und dann mit 1,6 g Preventol® D2 versetzt.

10 Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 28,2 % und einer Extinktion von 2,24 (gemessen an einer 1:10 verdünnten wässrigen Probe bei 660 nm).

Vergleichsbeispiel 1 gemäß der Lehre der EP 051 144 A

15 Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel 7.

Herstellung der 1. Stufe:

20 In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 319,3 g Styrol; 80,7 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid; 35,0 g Acrylsäure; 5,2 g tert-Dodecylmercaptan und 350 g Eisessig bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 95°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 6,4 g
25 Azobisisobutyronitril in 40,0 g Aceton über eine Dauer von 120 min gleichmäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 120 min bei 95°C nachgerührt und anschließend abgekühlt. Ein Teil des Ansatzes wurde abgelassen, 275,8 g verblieben zur Herstellung der 2. Stufe in der Apparatur. Man erhielt eine klare Polymerlösung mit einer Viskosität von 20600 mPas.

Herstellung der 2. Stufe:

Die in der Apparatur verbliebenen 275,8 g aus der 1. Stufe wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1232 g vollentsalztem Wasser versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre und fortwährendem Rühren auf 85°C erhitzt. Man erhielt eine homogene, trübe Flüssigphase. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Vorlagegemisch 15 min nachgerührt und dann mit 4,0 g einer 1 %igen Eisen(II)sulfatlösung versetzt. Anschließend wurden gleichzeitig und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 103,0 g Styrol; 60,4 g n-Butylacrylat und 60,4 g tert-Butylacrylat sowie 78,3 g einer 3 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 90 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 15 min bei 85°C nachgerührt und dann mit 3,0 g tert-Butylhydroperoxid (80 %ig) zur Nachaktivierung versetzt. Nach einer nochmaligen Nachrührzeit von 60 min bei 85°C wurde der Ansatz abgekühlt und mit 0,9 g Preventol® D2 versetzt.

Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 20,2 % und einer Extinktion von 0,67 (gemessen an einer 1:10 verdünnten wässrigen Probe bei 660 nm).

Vergleichsbeispiel 2 gemäß der Lehre der EP 051 144 A

Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel 8.

Herstellung der 1. Stufe, analog zu Beispiel 1, EP 051 144 A

In einem 2l-Planschliffkolben mit Rührer und Mantelheizung wurde eine Mischung aus 90,0 g Styrol; 49,5 g N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid; 22,5 g Acrylsäure; 90,0 g Eisessig und 1,5 g Azobisisobutyronitril bei Raumtemperatur vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 85°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde noch 30 min nachgerührt und dann eine Lösung von

1,9 g Azobisisobutyronitril in 11,0 g Aceton über eine Dauer von 60 min gleichmäßig zu der Reaktionslösung zudosiert. Der Ansatz wurde dann noch 30 min bei 85°C nachgerührt und anschließend mit 875 g vollentsalztem Wasser versetzt. Zur Auflösung des Polymerisats wurde noch 55 min bei 65-85°C gerührt und dann abgekühlt.

Herstellung der 2. Stufe:

Die auf 85°C erhitzte Polymerlösung aus Stufe 1 wurde zunächst 15 min gerührt und dann nacheinander mit 6,0 g einer 1 %igen Eisen(II)sulfatlösung und 30,0 g einer 6 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Anschließend wurde gleichzeitig und mit konstanter Dosiergeschwindigkeit aus getrennten Zuläufen eine Mischung aus 99,0 g Styrol; 94,5 g n-Butylacrylat und 94,5 g tert-Butylacrylat sowie 120 g einer 6 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung über 120 min zum Reaktionsgemisch zudosiert, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde der Ansatz noch 60 min bei 85°C nachgerührt, anschließend abgekühlt und dann mit 1,6 g Preventol® D2 versetzt.

Man erhielt eine feinteilige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 29,1 % und einer Extinktion von 2,12 (gemessen an einer 1:10 verdünnten wässrigen Probe bei 660 nm).

Anwendungsbeispiele

Leimungswirkung

Die Oberflächenausrüstung verschiedener Prüfpapiere mit den erfindungsgemäßen Dispersionen und den Vergleichsdispersionen erfolgte mit einer Laborleimpresse der Fa. Mathis, Zürich, Type HF. Die Leimpresenflotte enthielt 5 Gew.-Teile einer oxidierten Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692) sowie 0,4 - 1,2 Teile der Dispersionen aus den Beispielen 1 - 8 und den Vergleichsbeispielen 1 - 2, aufgefüllt mit Wasser

auf 100 Teile. Die Prüfpapiere wurden 1 - 3 mal durch die Leimpresenflotte geführt, um jeweils einen hinreichenden Nassauftrag zu erreichen. Als Nassauftrag ist hier die Menge an Leimpresenflotte in Prozent zu verstehen, die bezogen auf den trockenen Papierstoff von diesem aufgenommen wurde gegebenenfalls nach mehreren Leimpresendurchgängen.

Die Leimungswirkung der erfindungsgemäßen Dispersionen und der Vergleichsdispersionen wurde auf folgenden Papieren getestet:

- 10 Papier a): ungeleimtes füllstoffhaltiges Streichrohpapier, Flächengewicht 80 g/m², Nassauftrag 53 % (Beispiele 1 - 4 und Beispiel 6) bzw. 68 % (Beispiel 5). Papier a) wurde zur Ausrüstung pro Flottenansatz einmal durch die Leimpresse geführt. Darauf bezieht sich der Nassauftrag.
- 15 Papier b): ungeleimtes Papier aus 100% gemischtem Altpapier, Flächengewicht 120 g/m², Nassauftrag 60 %. Papier b) wurde zur Ausrüstung pro Flottenansatz dreimal durch die Leimpresse geführt. Darauf bezieht sich der Nassauftrag.
- 20 Papier c): ungeleimter Testliner aus 100 % gemischtem Altpapier, Flächengewicht 115 g/m², Nassauftrag 45 %. Papier c) wurde zur Ausrüstung pro Flottenansatz zweimal durch die Leimpresse geführt. Darauf bezieht sich der Nassauftrag.
- 25 Papier d): ungeleimter Kaschierkarton aus 100 % gemischtem Altpapier, Flächengewicht 190 g/m², Nassauftrag 29 %. Papier c) wurde zur Ausrüstung pro Flottenansatz zweimal durch die Leimpresse geführt. Darauf bezieht sich der Nassauftrag.

Die Trocknung der oberflächengeleimten Papiere erfolgte auf einem Trockenzylinder innerhalb einer Minute bei 90°C. Anschließend wurden die Papiere 2 Stunden im Normklima (23°C, 50 % relative Feuchte) klimatisiert, bevor der Leimungsgrad bestimmt wurde.

5 Zur Beurteilung des Leimungsgrades der oberflächengeleimten Papiere wurden die Cobb₆₀-Werte nach DIN 53122 bestimmt. Als Cobb₆₀-Wert ist die Wasseraufnahme des Papierblatts in g/m² nach einem Kontakt mit Wasser und einer Kontaktzeit von 60 s definiert. Je niedriger dieser Wert ist, desto besser ist der Leimungsgrad des jeweiligen Papiers.

Die Cobb₆₀-Werte der Dispersionen aus Beispiel 1 - 6 sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

10

Tabelle 1

Ergebnisse der Leimungsprüfung, Papiere a) und b) mit der erfindungsgemäßen Dispersionen

		Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4		Beispiel 5		Beispiel 6	
Feststoff- gehalt	%	19,7		20,0		19,8		19,8		19,8		19,8	
Einsatz- menge fest	%	0,16	0,24	0,16	0,24	0,16	0,24	0,16	0,24	0,16	0,24	0,16	0,24
Cobb-Test													
Papier a)	g/m ²	58	22,9	39	22,7	33	25,6	33	25,8	55	23,6	35	25,8
Papier b)	g/m ²	33	23,0	24,4	21,7	26,9	24,4	26,9	23,3	22,6	20,3	42,0	24,7

15

Die Cobb₆₀-Werte der Dispersionen aus den Beispielen 7, 8 und Vergleichsbeispielen 1, 2 finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2

Ergebnisse der Leimungsprüfung. Vergleich der erfindungsgemäßen Dispersionen mit den Vergleichsdispersionen 1 und 2, Papier c) und d)

5

		Beispiel 7			Vergleichs- beispiel 1			Beispiel 8			Vergleichs- beispiel 2		
Feststoff- gehalt	%	20,0			20,2			28,2			29,1		
Einsatz- menge fest	%	0,12	0,18	0,24	0,12	0,18	0,24	0,12	0,18	0,24	0,12	0,18	0,24
Cobb-Test													
Papier c)	g/m ²	31	20	-	49	23,5	-	26,7	18,7	-	29,3	19,0	-
Papier d)	g/m ²	-	30	21	-	59	25,1	-	25,6	20,8	-	59	22,1

Die Dispersion des Vergleichsbeispiels 1 zeigt gegenüber Beispiel 7 schlechtere Leimungseigenschaften, ebenso die Dispersion des Vergleichsbeispiels 2 gegenüber Beispiel 8.

10

Schaumneigung

Die Neigung zur Schaumbildung wurde folgendermaßen bestimmt:

In einen Zylinder (Höhe: 42 cm, Durchmesser: 6 cm) wurden je 250 ml einer Leimpresenflotte aus Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 2 gegeben. Mittels eines kleinen Propellers (1000 U/min) und durch Einleiten von Luft (400 ml/min) wurde Schaum erzeugt. Nach 2 Minuten wurde die Luftzufuhr unterbrochen und der Rührer abgestellt. Die resultierende Schaummeng wurde abgelesen:

20

Beispiel 5: Schaummeng 110 ml; Vergleichsbeispiel 2: Schaummeng 140 ml.

Damit zeigt die unter Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellte Leimflotte eine um 21,5% niedrigere Schaummenge als die unter Einsatz der Dispersion des Standes der Technik hergestellte Leimflotte.

Patentansprüche

1. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches bestehend aus

5

- a) 20 - 60 Gew.-% eines gegebenenfalls substituierten Styrols,
- b) 40 - 80 Gew.-% mindestens eines C_1 - C_{18} -(Meth)Acrylsäureesters und
- c) 0 - 20 Gew.-% mindestens eines von a) und b) verschiedenen, nicht-ionischen ethylenisch ungesättigten Monomers

10

in Gegenwart einer wässrigen Polymerdispersion erhältlich durch eine in einer gesättigten C_1 - C_6 -Carbonsäure durchgeführten Lösungspolymerisation einer Monomerenmischung bestehend aus

15

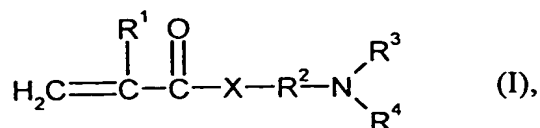
- d) 15 - 35 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters und/oder (Meth)acrylamids, welches eine tertiäre Aminogruppe enthält,
- e) 65 - 85 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols und
- f) 0 - 20 Gew.-% mindestens eines von d) und e) verschiedenen, nicht-ionischen oder kationischen ethylenisch ungesättigten Monomers.

20

25

2. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der C_1 - C_6 -Carbonsäure um eine Monocarbonsäure handelt.

3. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der C₁-C₆-Carbonsäure um Essigsäure handelt.
- 5 4. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Essigsäure maximal 20 Gew.-% Wasser enthält.
- 10 5. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wässrigen Polymerdispersion um eine 2 - 20 Gew.-%ige Polymerdispersion handelt.
- 15 6. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Monomeren a) und e) um Styrol handelt.
- 20 7. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer a) 30 bis 50 Gew.-% Styrol und als Monomer e) 70 bis 80 Gew.-% Styrol eingesetzt werden.
- 25 8. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomere der Gruppe d) solche der Formel (I) eingesetzt werden



worin

R^1 für H oder Methyl steht,

R^2 für einen linearen C_1 - C_4 -Alkylrest steht,

5

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_4 -Alkyl stehen und

X für O oder NH steht.

10 9. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer d) 20 bis 30 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 8 eingesetzt werden.

15 10. Kationische feinteilige wässrige Polymerdispersion gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer b) mindestens eine Verbindung aus der Reihe Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und Stearylmethacrylat eingesetzt wird.

20 11. Verfahren zur Herstellung der kationischen feinteiligen wässrigen Polymerdispersionen gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 1 und 10, durch Herstellung einer Polymerdispersion durch Lösungspolymerisation einer Monomerenmischung bestehend aus

25 d) 15 bis 35 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters und/oder (Meth)acrylamids, welches eine tertiäre Aminogruppe enthält

30

e) 65 bis 85 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols und

5

f) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines von d) und e) verschiedenen nicht-ionischen oder kationischen ethylenisch ungesättigten Monomers

10

in mindestens einer gesättigten C₁-C₆-Carbonsäure, versetzen der Polymerdispersion mit Wasser zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion und Emulsionspolymerisation eines Monomergemisches bestehend aus

a) 20 bis 60 Gew.-% eines gegebenenfalls substituierten Styrols,

15

b) 40 bis 80 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₈-(Meth)Acrylsäureesters und

c) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines von a) und b) verschiedenen, nicht-ionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren

20

in Gegenwart besagter wässriger Polymerdispersion.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass nach Beendigung der Emulsionspolymerisation ein öllöslicher, in Wasser schwerlöslicher Radikalstarter zu Nachaktivierung zugesetzt wird.

25

Kationische Polymerdispersionen zur Papierleimung

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische feinteilige wässrige Polymerdispersionen, welche zur Masse- und Oberflächenleimung von Papier, Pappe und Karton eingesetzt werden.